

**ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY**

Patent Number: JP4133066  
Publication date: 1992-05-07  
Inventor(s): HIRANO AKIRA  
Applicant(s): KONICA CORP  
Requested Patent: ☐ JP4133066  
Application Number: JP19900254724 19900925  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G5/07; C08F12/14  
EC Classification:  
Equivalents: JP2852464B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain the electrophotographic sensitive body having excellent mechanical strength and photoconductivity without crystal precipitation and phase sepn. by incorporating a high-polymer compd. having at least one kind of specific constitutional units.

**CONSTITUTION:** An intermediate layer of about 0.1μm thickness consisting of vinyl chloride/vinyl acetate/maleic acid copolymer is provided on a PET film deposited with Al by evaporation. The dispersion prepd. by grinding about 40g dibromoanthracene and further adding 20g bisphenol A type polycarbonate which is dissolved thereto is applied on the intermediate layer to form a carrier generating layer of about 0.5μm thickness. In succession, the soln. prepd. by dissolving about 20g high-polymer compd. expressed by structural units I, II, III is applied on the carrier generating layer and is dried for about one hour at about 90 deg.C temp. to form a carrier transfer layer. The sample of the photosensitive body is thus formed.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平4-133066

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>

G 03 G 5/07  
C 08 F 12/14

識別記号

105  
MJY

庁内整理番号

8305-2H  
7211-4 J

④公開 平成4年(1992)5月7日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑤④発明の名称 電子写真感光体

②特 願 平2-254724

②出 願 平 2 (1990) 9 月 25 日

⑫発 明 者 平 野 明 東京都八王子市石川町2970番地 コニカ株式会社内

⑦出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑦代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

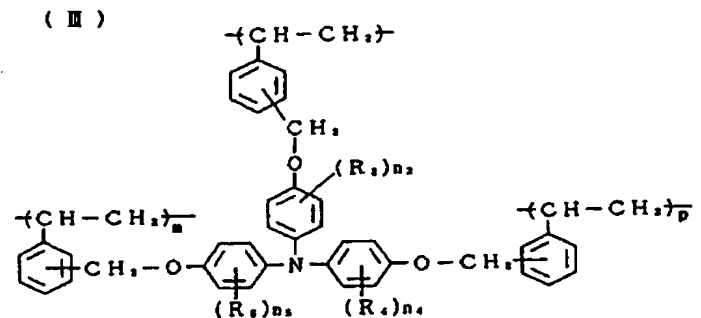
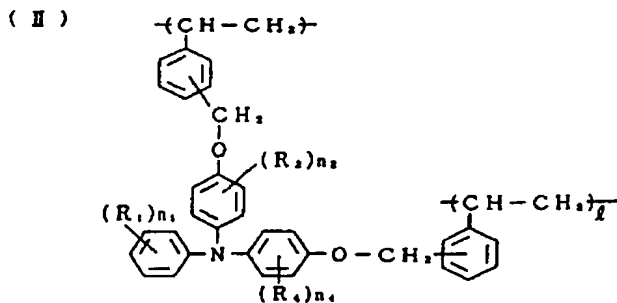
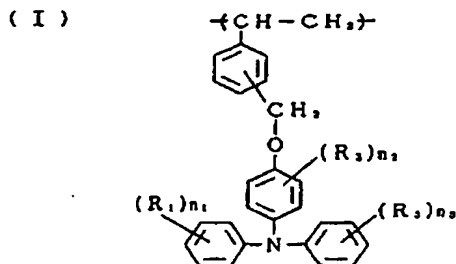
明 綢 袍

## 1. 発明の名称

電子写真感光体

## 2. 特許請求の範囲

下記構造単位（Ⅰ）、（Ⅱ）及び（Ⅲ）の少なくとも１つを含む繰り返し単位を少なくとも１種有する高分子化合物を含有する電子写真感光体。



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は各々アルキル基又はアルコキシ基を表わし、 $n_1$ 及び $n_3$ は各々1~5の整数を、 $n_2$ 、 $n_4$ 及び $n_5$ は各々1~4の整数を表わす。また、 $l$ 、 $m$ 及び $p$ はそれぞれ0より大きく、1以下の数を表わす。〕

### 3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は電子写真感光体に関し、更に詳しくはキャリヤ輸送物質として光導電性高分子化合物を含有する電子写真感光体に関する。

〔従来の技術〕

従来、電子写真感光体としては、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、シリコン等の無機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する無機感光体が、広く用いられてきた。しかし、これらは感度、熱安定性、耐湿性、耐久性等において必ずしも満足し得るものではない。例えば、セレンは結晶化すると感光体としての特性が劣化してしまうため製造上も難しく、また熱や指紋等が原因となり結晶化し、感光体としての性能が劣化してしまう。また硫化カドミウムでは耐湿性や耐久性について、酸化亜鉛では耐久性等に問題がある。

これら無機感光体の持つ欠点を克服する目的で様々な有機光導電性化合物を主成分とする感光層を有する有機感光体の研究・開発が近年盛んに行われている。

このような有機感光体は、焼却が可能であり、無公害の利点を有し、更に多くのものは塗工により薄膜形成が可能で大量生産が容易である。それ故にコストが大幅に低下でき、又、用途に応じて

リアールアミン誘導体（特開昭53-47260号公報）、ヒドラゾン誘導体（特開昭57-101844号公報）、オキサジアゾール誘導体（特公昭34-5466号公報）、ピラソリン誘導体（特公昭52-4188号公報）、スチルベン誘導体（特開昭58-198043号公報）、トリフェニルメタン誘導体（特公昭45-555号公報）等の低分子化合物が従来よく用いられている。

このようなキャリアー輸送層は多くの場合、ポリカーボネート、ポリエステル等の高分子フィルム形成性バインダー中に分散または溶解された前記の如き低分子化合物を含む。一般に、輸送層内の高分子フィルム形成性バインダーはそれ自体電気的に不活性であり、キャリアー輸送物質を含有したときに電気的に活性となる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記の如き低分子化合物の添加はポリマー系のガラス転移温度を著しく低下させ、種々の電子写真プロセスにおける感光層の偏や感光体自体の変形等機械的強度低下の原因となるの

(2) 様々な形状に加工する事ができるという長所を有している。しかしながら、有機感光体においては、その感度、耐久性に問題が残されており、高感度、高耐久性の有機感光体の出現が強く望まれている。このような点を改良するため、キャリア発生機能とキャリア輸送機能とを異なる物質にそれぞれ分担させ、より高性能の有機感光体を開発する試みがなされている。このようないわゆる機能分離型の感光体の形態としては単層型と積層型の2種類があり、両者ともそれぞれの材料を広い範囲から選択することができ、任意の性能を有する感光体を比較的容易に作成し得ることから多くの研究がなされてきた。このような機能分離型感光体、特に積層型感光体において、キャリアー輸送層に用いられるキャリアー輸送物質としては、キャリアー発生層からの電荷の注入効率が大きく、更にキャリアー輸送層内で電荷の移動度が大きい化合物を選定する必要がある。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さい化合物、ラジカルカチオンが発生しやすい化合物が選ばれるが、中でもト

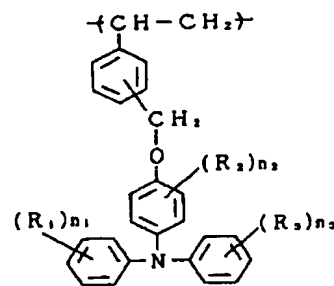
みならず、電荷輸送性能の向上を目的として低分子化合物の感加重増大をはかった場合、該低分子化合物のポリマー中での結晶化による析出、相分離等を引きおこし、この結果、更に感光体の機械的強度や感度が低下する等の問題を有していた。

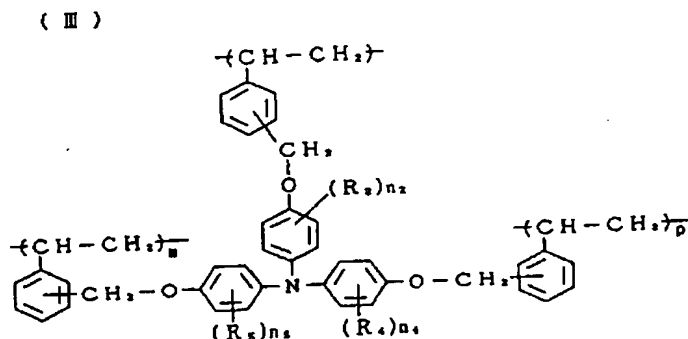
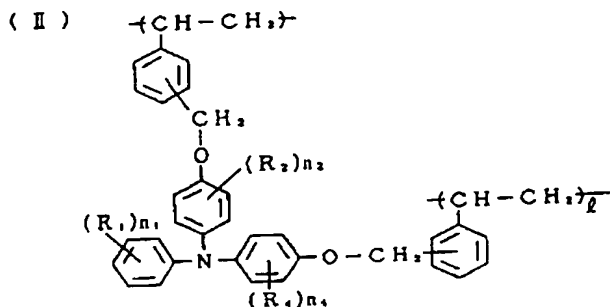
従って本発明の目的は、結晶析出や相分離がなく、優れた機械的強度及び光導電性を有する電子写真感光体を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者等は前記課題に鑑みて、鋭意研究の結果、本発明の上記目的は、下記構造単位（Ⅰ）、（Ⅱ）及び（Ⅲ）の少なくとも1つを含む繰り返し単位を少なくとも1種有する高分子化合物を含有する電子写真感光体を提供することにより達成されることを見出した。

（Ⅰ）





〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は各々アルキル基又はアルコキシ基を表わし、 $n_1$  及び  $n_3$  は各々 1～5 の整数を、 $n_2$ 、 $n_4$  及び

数平均分子量で 3,000～3,000,000、更に 10,000～1,000,000 であることが好ましい。

本発明において前記構造単位 (I)～(III) の各々において、N 原子に結合する三つのフェニル基はいずれも置換基  $R_1$ ～ $R_5$  のいずれかを有することができる。このような置換基としてはメチル基等のアルキル基、メトキシ基等のアルコキシ基が挙げられる。また、 $n_1$  個の  $R_1$ 、 $n_2$  個の  $R_2$ 、 $n_3$  個の  $R_3$ 、 $n_4$  個の  $R_4$  及び  $n_5$  個の  $R_5$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

本発明の高分子化合物は更に前述の如く他の重合可能なモノマーとの共重合体も含むが、このような重合可能なモノマーとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステルモノマー、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステルモノマー、スチレン系モノマー、アクリロニトリル等が挙げられる。

本発明の高分子化合物としては構造単位 (I) とメタクリル酸メチルを好ましくは 1:1 の割合

(3)

$n_5$  は各々 1～4 の整数を表わす。また、 $l$ 、 $m$  及び  $p$  はそれぞれ 0 より大きく、1 以下の数を表わす。]

以下に本発明を更に詳細に説明する。

本発明に用いられる上記構造単位 (I) の少なくとも 1 つを含む繰り返し単位を少なくとも 1 種有する高分子化合物 (以下、本発明の高分子化合物と称す) は、単一の繰り返し単位からなるホモポリマーも、上記構造単位 (I)～(III) の少なくとも 1 つを含み、かつお互いに異なる二種以上の繰り返し単位からなる共重合体も好ましく包含しうる。更に、これらの繰り返し単位と他の重合可能なモノマーとの共重合体も含まれる。これらは二次元的あるいは三次元網目構造を有するものも含む。

本発明の高分子化合物としては、構造単位 (II) を含むものが好ましく用いられる。

本発明の高分子化合物中には上記構造単位 (I)～(III) の少なくとも一つが 50～100 モル % 含まれることが好ましい。

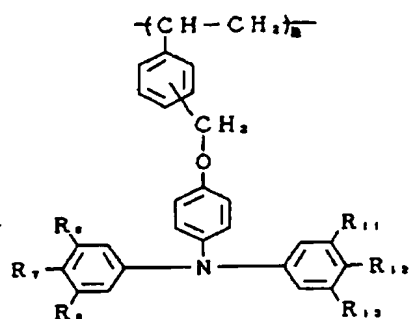
また、本発明の高分子化合物は分子量として、

で含有するものが好ましく用いられる。

以下に本発明の高分子化合物の具体例を例示する。

以下余白

1.



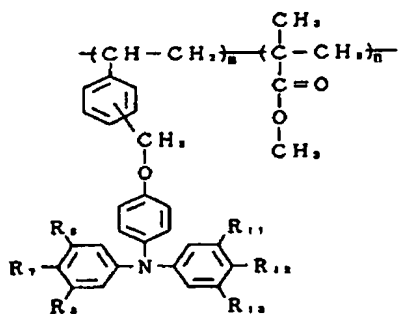
(4)

	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>
1-17	Me O	H	Me O	H	Me O	H
1-18	Me O	H	Me O	Me O	H	H
1-19	Me O	H	Me O	Me O	H	Me O
1-20	H	Me	H	H	Me O	H
1-21	Me	H	H	H	Me O	H
1-22	Me	H	Me	H	Me O	H
1-23	H	Me	H	Me O	H	H
1-24	H	Me	H	Me O	H	Me O

以下余白

	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>
1-1	H	H	H	H	H	H
1-2	H	Me	H	H	H	H
1-3	H	Me	H	H	Me	H
1-4	Me	H	H	H	H	H
1-5	Me	H	H	H	Me	H
1-6	Me	H	H	Me	H	H
1-7	Me	H	Me	H	H	H
1-8	Me	H	Me	H	Me	H
1-9	Me	H	Me	Me	H	H
1-10	Me	H	Me	Me	H	Me
1-11	H	Me O	H	H	H	H
1-12	H	Me O	H	H	Me O	H
1-13	Me O	H	H	H	H	H
1-14	Me O	H	H	H	Me O	H
1-15	Me O	H	H	Me O	H	H
1-16	Me O	H	Me O	H	H	H

2.

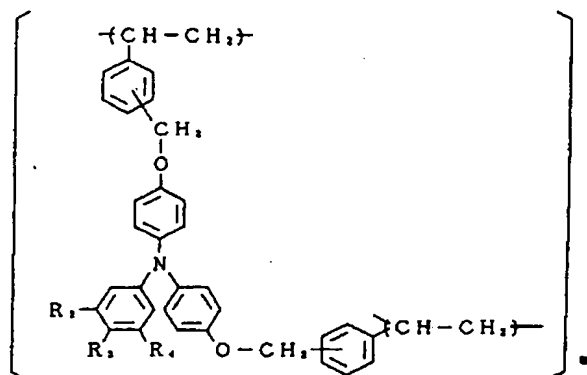


	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>
2-17	Me O	H	Me O	H	Me O	H
2-18	Me O	H	Me O	Me O	H	H
2-19	Me O	H	Me O	Me O	H	Me O
2-20	H	Me	H	H	Me O	H
2-21	Me	H	H	H	Me O	H
2-22	Me	H	Me	H	Me O	H
2-23	H	Me	H	Me O	H	H
2-24	H	Me	H	Me O	H	Me O

以下余白

	R <sub>6</sub>	R <sub>7</sub>	R <sub>8</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>	R <sub>13</sub>
2-1	H	H	H	H	H	H
2-2	H	Me	H	H	H	H
2-3	H	Me	H	H	Me	H
2-4	Me	H	H	H	H	H
2-5	Me	H	H	H	Me	H
2-6	Me	H	H	Me	H	H
2-7	Me	H	Me	H	H	H
2-8	Me	H	Me	H	Me	H
2-9	Me	H	Me	Me	H	H
2-10	Me	H	Me	Me	H	Me
2-11	H	Me O	H	H	H	H
2-12	H	Me O	H	H	Me O	H
2-13	Me O	H	H	H	H	H
2-14	Me O	H	H	H	Me O	H
2-15	Me O	H	H	Me O	H	H
2-16	Me O	H	Me O	H	H	H

3.

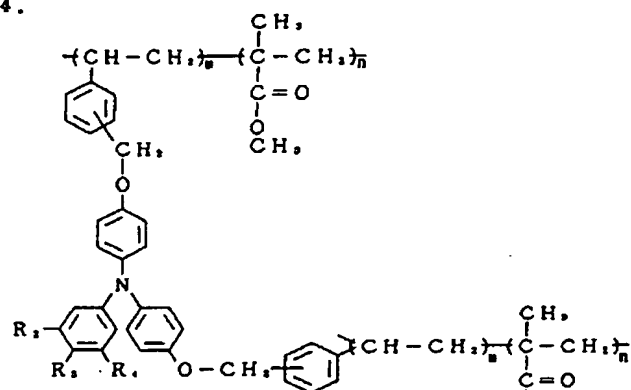


(分子量: 50000~150000)

	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
3-1	H	H	H
3-2	H	Me	H
3-3	Me	H	H
3-4	Me	H	Me
3-5	H	Me O	H
3-6	Me O	H	H
3-7	Me O	H	Me O

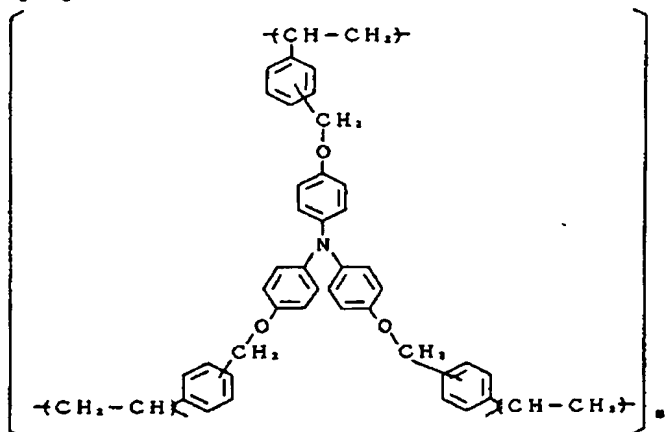
(5)

4.

(0.1 ≤ n ≤ 1, 0.1 ≤ n ≤ 1,  
分子量 50000~500000)

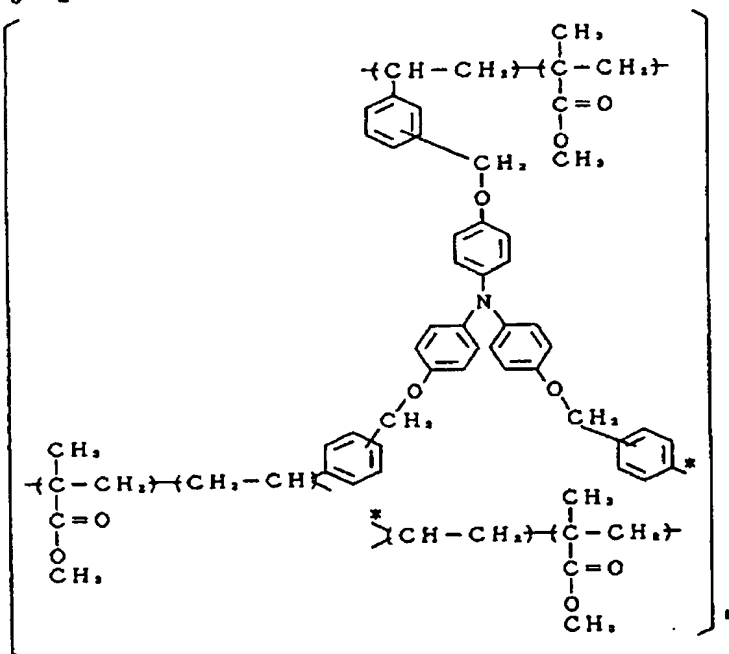
	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
4-1	H	H	H
4-2	H	Me	H
4-3	Me	H	H
4-4	Me	H	Me
4-5	H	Me O	H
4-6	Me O	H	H
4-7	Me O	H	Me O

5-1



以下余白

5-2



以下に上記本発明の高分子化合物の合成例を挙げるが、他の本発明の高分子化合物もこれら合成例に準じて合成することができる。

(6)

合成例1：本発明の高分子化合物(2-1)の合成

4-ヒドロキシトリフェニルアミン2g(7.7ミリモル)を100ml 4つ口フラスコに入れ、脱水したDMF 40mlを加え溶解させた。水素化ナトリウム0.37g(7.7ミリモル)を加え固形物がなくなるまで攪拌した。反応容器を氷浴上に移し5℃まで冷却し、クロロメチルスチレン1.18g(7.7ミリモル)を滴下した。5℃で2時間反応させた後、室温で一晩反応させた。反応液を200mlのイオン交換水中に注ぎトルエンで抽出した。トルエン溶液は、イオン交換水で水層が中性になるまで洗浄した。減圧下でトルエンを除去し得られた赤褐色オイル状物質をトルエン/ヘキサン=2/1混合溶媒に溶解させシリカゲルを用いて精製した。溶媒を除去して黄色オイル状物質を得た。(収量2g, 収率70%)

メチルスチリル4-(N,N-ジフェニルアミノ)-フェニルエーテル11.72g(0.031モル)、メタクリル酸メチル3.11g(0.031モル)、AIBN

して得られた赤褐色オイル成分をトルエン/ヘキサン=2/1溶媒を用いて精製し、目的モノマーを得た。(収量12.8g, 収率70%)

ビス((メチルスチリル)4-(N,N-ジフェニルアミノ))フェニルエーテル10g(0.02モル)、AIBN 0.2g(0.0012モル)をアンプルに入れトルエンで50mlとした後、脱気し、封管した。

合成例1と同様の方法で重合を行ない目的物を得た。(収量2.0g, 収率20%)

得られたポリマー中におけるトリフェニルアミンの割合は47.7重量%であり、分子量は $2 \times 10^5$ であった。

合成例3：本発明の高分子化合物(5-1)の合成

4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルアミン5gを100ml 4つ口フラスコに入れ、脱水DMF 40mlを加え溶解させた。水素化ナトリウム1.47gを加え攪拌した。5℃まで冷却し、クロロメチルスチレン9.37gを加え2時間反応させ、そ

BN 0.31g(0.0019モル)を重合用アンプルに入れトルエンで50mlとした後、脱気し、封管した。重合温度60℃、反応時間2時間で重合した。重合終了後、直ちに冷水中でアンプルを冷やし、開封してクロロホルムを加え、20倍量のメタノール中に滴下した。再沈澱を2度行って目的物を得た。(乾燥重量3.1g, 収率20.9%)

得られたポリマー中におけるトリフェニルアミンの割合は75重量%であった。また、分子量は $1 \times 10^5$ であった。

合成例2：本発明の高分子化合物(3-1)の合成

4,4'-ジヒドロキシトリフェニルアミン10g(0.036モル)をDMSO 300mlに溶解し、水素化ナトリウム(50%ミリモル)1.9gを添加し、攪拌した。反応容器を5℃まで冷却し、クロロメチルスチレン11.95g(0.079モル)を滴下した。5℃で2時間反応させた後、室温で一晩反応させた。反応液を200mlのイオン交換水中に注ぎ、オイル分をトルエンで抽出した。トルエンを除去

の後一晩室温で反応させた。

反応液を200mlイオン交換水に注ぎ、トルエンで抽出した。トルエン溶液を水洗し、その後トルエンを除去した。オイル状物質を精製し、目的のモノマーを得た。(収率60%)

得られたモノマー5gとAIBN 3.05gをトルエン溶液に溶解し、100℃で反応させた。得られたポリマーをさらにトルエンに溶解し、AIBN 0.92gを加えて、AIBN基体上にジプロモアンソロン(2Y)を蒸着した基板上に塗布し、90℃で反応させ目的ポリマーを得た。

上記本発明の高分子化合物は曝光中に好ましくは40~100重量%、更に好ましくは60~100重量%含有される。

本発明の電子写真感光体において、使用可能なキャリア発生物質としては、例えば電磁波を吸収してフリーキャリアを発生するものであれば、無機顔料及び有機顔料の何れも用いることができる。

このようなキャリア発生物質(CGM)とし

ては以下のものが例示される。

- (1) 無定型セレン、三方晶系セレン、セレン-砒素合金、セレン-テルル合金、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、硫セレン化カドミウム、硫化水銀、硫化鉛、酸化亜鉛、酸化チタン無定型シリコン等の無機顔料
- (2) モノアゾ顔料、ポリアゾ顔料、金属錯塩アゾ顔料、ピラゾロンアゾ顔料、スチルベンアゾ及びチアゾールアゾ顔料等のアゾ系顔料
- (3) アントラキノン誘導体、アントアントロン誘導体、ジベンズビレンキノン誘導体、ピラントロン誘導体、ピオラントロン誘導体及びイソピオラントロン誘導体等のアントラキノン系又は多環キノン系顔料
- (4) インジゴ誘導体及びチオインジゴ誘導体等のインジゴイド系顔料
- (5) チタニルフタロシアニン、バナジルフタロシアニン等の各種金属フタロシアニン、及び $\alpha$ 型、 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型、 $\epsilon$ 型、 $\epsilon'$ 型、 $\kappa$ 型、

(7)

$\kappa'$ 型等の無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料

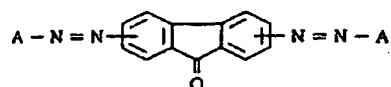
- (6) シフェニルメタン系顔料、トリフェニルメタン顔料、キサンテン顔料及びアクリジン顔料等のカルボニウム系顔料
- (7) アジン顔料、オキサジン顔料及びチアジン顔料等のキノンイミン系顔料
- (8) シアニン顔料及びアソメチン顔料等のメチン系顔料
- (9) キノリン系顔料
- (10) ニトロ系顔料
- (11) ニトロソ系顔料
- (12) ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料
- (13) ナフトアルイミド系顔料
- (14) ビスベンズイミダゾール誘導体等のペリノン系顔料
- (15) フルオレノン系顔料
- (16) スクアリリウム顔料
- (17) アズレニウム化合物

更に、好ましいアゾ化合物、多環キノン系顔料

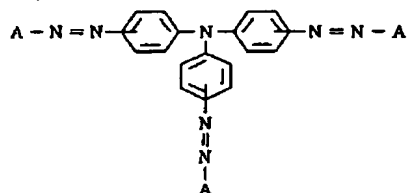
の例について示す。これら化合物の具体例については特願昭 60-298013号明細書等に詳細に記載されている。

以下余白

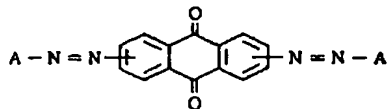
(1-1)



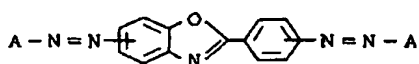
(1-2)



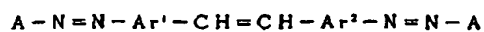
(1-3)



(1-4)



(1-5)

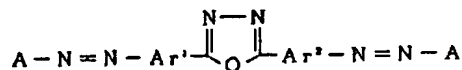


(1-6)

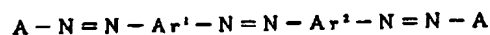




(I-7)



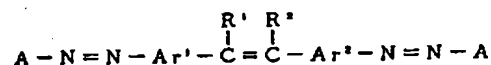
(I-8)



(I-9)



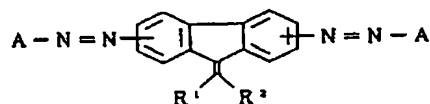
(I-10)



(I-11)



(I-12)



[但し、上記各一般式中、

Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>及びAr<sup>3</sup>：それぞれ、置換若

くは置換若しくは未置換のアリール基)、

Yは、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは未置換のアルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基、置換若しくは未置換のカルバモイル基または置換若しくは未置換のスルファモイル基(但し、nが2以上のときは、互いに異なる基であってもよい。)、

Zは、置換若しくは未置換の炭素環式芳香族環または置換若しくは未置換の複素環式芳香族環を構成するに必要な原子群、

R<sup>5</sup>は、水素原子、置換若しくは未置換のアミノ基、置換若しくは未置換のカルバモイル基、カルボキシル基またはそのエステル基、

Ar<sup>4</sup>は、置換若しくは未置換のアリール基、

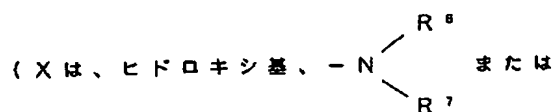
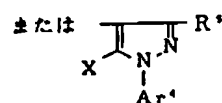
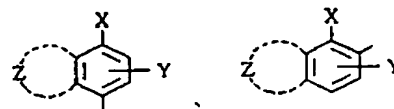
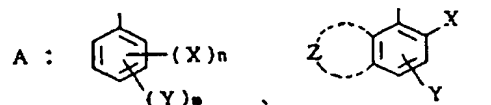
nは、1または2の整数、

mは、0~4の整数である。)]

また、次の一般式[II]群の多環キノン類もCGMとして使用できる。

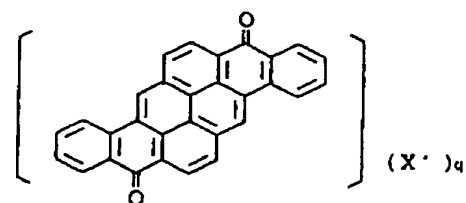
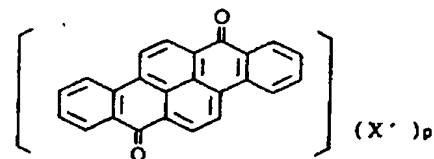
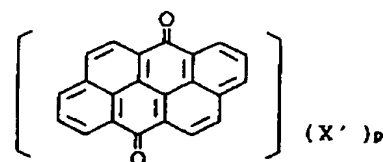
(8) ししくは未置換の炭素環式芳香族環基、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>：それぞれ、電子吸引性基又は水素原子であって、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>の少なくとも1つはシアノ基等の電子吸引性基、



$-\text{NH}\text{SO}_2-\text{R}^6$  (但し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>はそれぞれ、水素原子又は置換若しくは未置換のアルキル基、R<sup>6</sup>は置換若しくは未置換のアルキル基ま

一般式[II]：



(但し、この一般式中、 $X'$  はハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アシル基又はカルボキシル基を表わし、 $p$  は0～4の整数、 $q$  は0～6の整数を表わす。)

スクアリリウム顔料については特開昭60-258550号公報等に記載がある。

チタニルフタロシアンニンについては特願昭62-241983号明細書に記載がある。

アズレニウム化合物については、特願昭62-251188号明細書に記載がある。

更に、特殊な無金属フタロシアンニンについて、特願昭61-295784号明細書等に記載がある。

本発明の高分子化合物は優れた光導電性を有し、これを含む感光層を導電性支持体上に設けることにより本発明の電子写真感光体を製造することができる。本発明の高分子化合物は、その優れたキャリア輸送能を利用して、これをキャリア輸送物質として用い、これと組み合わせて有効に作用し得る前記の如きキャリア発生物質を共に用いることにより、いわゆる機能分離型の感光体とすること

また、キャリア発生層にキャリア発生物質とキャリア輸送物質の一部の両方が含有されていてもよい。いずれの層構成においても、感光層の上に保護層を設けても良く、また支持体と感光層の間にバリア機能と接着性を持つ下引層(中間層)を設けても良い。

感光層、保護層、下引層に使用可能なバインダー樹脂としては、例えばポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコン樹脂、メラミン樹脂、等の付加重合型樹脂、重付加型樹脂、重縮合型樹脂、並びにこれらの樹脂の繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂等が挙げられる。またこれらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半導体が挙げられる。

又、感光層中にはキャリア発生物質のキャリア

とができる。前記機能分離型感光体は前記両物質の混合分散型のものであってもよいが、キャリア発生層と、キャリア輸送層とを積層した積層型感光体とすることがより好ましい。

尚、積層構成の感光層の場合キャリア発生層は入射光量の大部分が電荷発生層で吸収されて多くの電荷発生キャリアを生成すると共に発生した電荷キャリアを再結合や捕獲(トラップ)により失活することなくキャリア輸送層に注入するために光キャリアを生成するのに十分な膜厚の範囲でできる限り薄膜層とすることが好ましい。

またキャリア輸送層は前述のキャリア発生層と電氣的に接合されており、電界の存在下で電荷発生層から注入された電荷キャリアを表面まで輸送できる機能を有している。

また単層構成の機能分離型感光体においては、単層で光キャリアの発生及び輸送を行うもので層内でキャリア発生物質とキャリア輸送物質が電氣的に接合されているか、かつ/またはキャリア発生物質もキャリアの輸送に寄与するものである。

発生機能を改善する目的で有機アミン類を添加することができ、特に2級アミンを添加するのが好ましい。かかる有機アミンの添加量としては、キャリア発生物質に対して該キャリア発生物質の1倍以下、好ましくは0.2倍～0.005倍の範囲のモル数とするのがよい。

又、上記感光層においては、オゾン劣化防止の目的でヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、パラフェニレンジアミン類、ハイドロキノン類、有機燐化合物類等の酸化防止剤を添加することができる。

これらの化合物はゴム、プラスチック、油脂類等の酸化防止剤として知られており、市販品を容易に入手できる。

これらの酸化防止剤はキャリア発生層、キャリア輸送層、又は保護層のいずれに添加されてもよいが、好ましくはキャリア輸送層に添加される。その場合の酸化防止剤の添加量はキャリア輸送物質100重量部に対して0.1～100重量部、好ましくは1～50重量部、特に好ましくは5～25重量部で

ある。

次に前記感光層を支持する導電性支持体としては、アルミニウム、ニッケルなどの金属板、金属ドラム又は金属箔をラミネートした、或はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックフィルムあるいは導電性物質を塗布した紙、プラスチックなどのフィルム又はドラムを使用することができる。

本発明において、キャリア発生層は代表的には前述のキャリア発生物質を適当な分散媒に単独もしくは適当なバインダ樹脂と共に分散せしめた分散液を例えばディップ塗布、スプレー塗布、ブレード塗布、ロール塗布等によって支持体若しくは下引層上又はキャリア輸送層上に塗布して乾燥させる方法により設けることができる。またキャリア発生物質の分散にはボールミル、ホモミキサ、サンドミル、超音波分散機、アトライタ等が用いられる。

キャリア発生物質の分散媒としては、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化

水素類；メチレンクロライド、1, 2-ジクロロエタン、sym-テトラクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、ヘプタノール、エチレングリコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、酢酸セルソルブ等のアルコール類及びこの誘導体；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、フラン、フルフラール等のエーテル、アセタール類；ピリジンやブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン等のアミン類；

N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類等の窒素化合物、その他脂肪酸及びフェノール類、二硫化炭素や燐酸トリエチル等の硫黄、燐化合物等の1種又は2種以上を用いることができる。

本発明の感光体が積層型構成の場合、キャリア発生層中のバインダ：キャリア発生物質：キャリ

ア輸送物質の重量比は0～100：1～500：0～500が好ましい。

キャリア発生物質の含有割合がこれより少ないと感度が低く、残留電位の増加を招き、またこれより多いと暗減衰及び受容電位が低下する。

以上のようにして形成されるキャリア発生層の膜厚は、好ましくは0.01～10 $\mu$ m、特に好ましくは0.1～5 $\mu$ mである。

本発明においてキャリア輸送層は、本発明の高分子化合物からなるキャリア輸送物質を単独であるいは上述のバインダ樹脂と共に溶解分散せしめたものを塗布、乾燥して形成することができる。用いられる分散媒としては前記キャリア発生物質の分散において用いた分散媒を用いることができる。

本発明においては本発明の高分子化合物と共に他のキャリア輸送物質を本発明の目的を損わない範囲で使用することができる。使用可能なキャリア輸送物質としては、特に制限はないが、例えばオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、

チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾロン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチリル化合物、ヒドラゾン化合物、ピラゾリン化合物、アミン誘導体、オキサゾロン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、ベンズイミダゾール誘導体、キナゾリン誘導体、ベンゾフラン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリ-1-ビニルピレン、ポリ-9-ビニルアントラセン等である。

本発明においてキャリア輸送物質の添加量は、キャリア輸送層中のバインダ樹脂100重量部に対してキャリア輸送物質20～200重量部が好ましく、特に好ましくは30～150重量部である。

形成されるキャリア輸送層の膜厚は、好ましくは5～50 $\mu$ m、特に好ましくは5～30 $\mu$ mである。

また、単層機能分離型の電子写真感光体の場合は、バインダ：キャリア発生物質：キャリア輸送物質の割合は0～100：1～500：0～500が好ま

しく、形成される感光層の膜厚は5～50 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは5～30 $\mu\text{m}$ である。

本発明においてキャリア発生層には感度の向上、残留電位乃至反復使用時の疲労低減等を目的として、一種又は二種以上の電子受容性物質を含有せしめることができる。電子受容性物質の添加割合は重量比で、本発明に係るキャリア発生物質：電子受容性物質＝100：0.01～200が好ましく、更に好ましくは100：0.1～100である。

電子受容性物質はキャリア輸送層に添加してもよく、この場合の電子受容性物質の添加割合は重量比で、全キャリア輸送物質：電子受容性物質＝100：0.01～100が好ましく、更に好ましくは100：0.1～50である。

また本発明の感光体には、その他、必要により感光層を保護する目的で紫外線吸収剤、酸化防止剤等を含有してもよく、また感色性補正の染料を含有してもよい。

#### [実施例]

以下、本発明を実施例によって具体的に説明す

得られた試料について、受容電位( $V_s$ )、残留電位( $V_r$ )、感度( $E_{1/2}$ )及び析出性を評価した。

感光体試料の評価には、感光体試験機を用いた。結果を表1に示す。

#### 実施例2

実施例1において、キャリア輸送層における本発明の高分子化合物(2-1)を合成例2で合成した本発明の高分子化合物(3-1)に変更した以外は、実施例1と同様にして、感光体試料を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

#### 実施例3

実施例1において、キャリア輸送層における本発明の高分子化合物(3-1)を合成例3で合成した本発明の高分子化合物(5-1)に変更した以外は、実施例1と同様にして、感光体試料を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例1

下記構造式で表わすキャリア輸送物質80gとア

(11)るが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

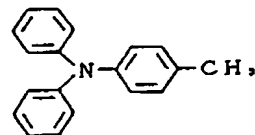
#### 実施例1

A $\beta$ を蒸着したPETフィルム上に、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体「エスレックMF-10」(積水化学工業社製)より成る厚さ約0.1 $\mu\text{m}$ の中間層を設けた。次に、ジプロモアンソロン40gをボールミルで24時間粉碎し、これにビスフェノールA型ポリカーボネート「バンライトL-1250」(帝人化成社製)20gを1, 2-ジクロロエタン1300 $\text{ml}$ に溶解した溶液を加えて更に24時間分散し、得られた分散液を前記中間層上にワイヤーバーで塗布し、厚さ約0.5 $\mu\text{m}$ のキャリア発生層を形成した。

次に、合成例1で合成した本発明の高分子化合物(2-1)20gを1, 2-ジクロロエタン200 $\text{ml}$ に溶解した溶液を上記キャリア発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、温度90 $^{\circ}\text{C}$ にて1時間乾燥させ、キャリア輸送層(厚さ約10 $\mu\text{m}$ )とし、感光体試料を作成した。

クリル樹脂ダイナールBR-80(三菱レイヨン製)160gとを1, 2-ジクロロエタン1070 $\text{ml}$ に溶解して得た溶液をキャリア発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、キャリア輸送層(膜厚10 $\mu\text{m}$ )を形成した以外は実施例1と同様にして比較感光体試料を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

・キャリア輸送物質



#### 比較例2

実施例1において、本発明の高分子化合物(2-1)にかえてポリビニルカルバゾール(阿南香料製ツピコール210)を用いた以外は実施例1と同様にして比較感光体試料を作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

#### 比較例3

トリフェニルアミン60gとポリカーボネート100

gを1, 2-ジクロロエタン1000mlに溶解した溶 (12)  
液を塗布してキャリア輸送層とした以外は実施例  
1と同様にして比較感光体試料を作製し、同様に  
評価した。感光層にトリフェニルアミンの析出が  
発生した。他の結果も含め表1に示す。

表 1

	V <sub>a</sub> (V)	V <sub>c</sub> (V)	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)	析出性 <sup>*1</sup>
実施例 1	600	40	11	○
実施例 2	700	30	13	○
実施例 3	800	20	10	○
比較例 1	1250	280	25	○
比較例 2	1300	300	30	○
比較例 3	1000	30	15	×
				析出あり

\*1: ○: 析出なし

×: 析出有

表1より明らかなように、本発明の高分子化合物をキャリア輸送物質として用いた実施例1～3はいずれも、本発明外のキャリア輸送物質を用いた比較例1～3の各々に比較してすべての特性において優れている。

## [発明の効果]

以上詳細に述べたように、本発明の高分子化合物により、結晶析出や相分離がなく、優れた機械的強度及び光導電性を有する電子写真感光体を提供することができる。

特許出願人 コニカ株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

